



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 18 936 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 100 18 936.9
⑳ Anmeldetag: 17. 4. 2000
㉔ Offenlegungstag: 18. 10. 2001

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 G 69/44
C 08 L 77/12
C 08 L 1/00
C 08 L 3/00
C 08 J 5/22

DE 100 18 936 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Schulz-Schlitte, Wolfgang, Dr., 40764 Langenfeld,
DE; Timmermann, Ralf, Dr., 47800 Krefeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Polyetheresteramide zur Herstellung dünner Folien
⑤⑦ Die Erfindung betrifft Polyetheresteramide, die geeignet sind zur Herstellung von sehr dünnen Folien mit guter Mechanik.

DE 100 18 936 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft Polyetheresteramide, die geeignet sind zur Herstellung von sehr dünnen Folien mit guter Mechanik.

5 [0002] Die Schriften DE-A 25 23 991, DE-A 28 02 989, DE-A 28 56 787 beschreiben Copolyetheresteramide, die ausgehend von kurzkettigen, säureendständigen Polyamideinheiten bevorzugt auf Basis Polyamid 11, durch Kondensation mit hydroxylfunktionellen Polyethern und monofunktionellen Säuren hergestellt werden.

[0003] Diese Herstellmethode ist sehr aufwendig und unsicher, da die Herstellung mehrstufig ist und die Stöchiometrie nur schwer eingehalten werden kann, um wirklich hochmolekulare Polymere (MW > 15.000) zu erhalten.

10 [0004] DE-A 31 45 998 beschreibt Polyetheresteramide aus Aminocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und langkettigen Polyethern. Die erhaltenen Polymere zeichnen sich durch geringe Molekulargewichte aus und sind nicht geeignet, daraus z. B. Folien zu extrudieren.

[0005] EP-A 0 163 902 und EP-A 0 095 893 beschreiben Polyetheresteramide aus Lactamen oder Aminocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und langkettigen Polyethern.

15 [0006] US-A 4 230 838 beschreibt Polyetheresteramide aus einem säureterminierten Polyamid, Dicarbonsäuren und Polytetramethylenglykol.

[0007] Die obengenannten Anmeldungen und das US-Patent beschreiben blockartig aufgebaute Polyetheresteramide, die hohe Elastizitäten aufweisen, die Eigenschaften der hohen Wasserdampfdurchlässigkeit dieser Polyetheresteramide wird jedoch nicht erwähnt.

20 [0008] In EP-A 0 378 015 werden Polyetheresteramide mit guter Wasserdampfdurchlässigkeit beschrieben, die wiederum blockartig aufgebaut sind und aus säureterminierten Polyamiden und hydroxylfunktionellen Polyethern hergestellt werden. Es ist schwierig, die Stöchiometrie genau einzuhalten, um Polymere mit hohen Molekulargewichten zu erhalten. Polymere mit niedrigeren Molekulargewichten sind für Folienextrusion nur schlecht geeignet.

25 [0009] In WO-A 99/28371 werden Polyetheresteramide, die eine statistische Anordnung der Ester- und Amidsegmente aufweisen und wobei die Alkoholkomponente aus monomeren und oligomeren Diolen besteht sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und die daraus hergestellten Artikel. Diese Polyesteramide zeichnen sich allgemein durch hohe Wasserdampfdurchlässigkeit aus.

30 [0010] Die Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Polyetheresteramiden, die einerseits eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen und andererseits für die Folienextrusion geeignet und bei einem hohen Ausziehgrad des Polymers zu dünnen Folien eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweisen und einfach und sicher herstellbar sowie schnell kristallisierend sind. Der hohe Ausziehgrad kann sowohl direkt bei der Folienextrusion als auch später bei einem nachträglichen Verstrecken oder Tiefziehen erreicht werden.

35 [0011] Es wurde gefunden, daß Polyetheresteramide aufgebaut aus Lactamen, Dicarbonsäuren und einem Gemisch aus kurzkettigen und langkettigen Diolen, die eine statistische Anordnung der Ester- und Amidsegmente aufweisen, diesen Anforderungen genügen. Andere Polyetheresteramide wie z. B. hergestellt aus Mischungen (1 : 1 Salze) aus C₂-C₁₂-Alkyldicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Bernsteinsäure und Diaminen wie z. B. Hexamethyldiamin bzw. Diaminobutan und monomeren bzw. oligomeren Diolen zeigen dagegen bei gleichen Ausziehverhältnissen zwar sehr gute Wasserdampfdurchlässigkeiten aber deutlich geringere mechanische Festigkeiten.

40 [0012] Die Herstellung dieser Polyesteramide ist wesentlich einfacher als die bisher beschriebenen Methoden, da keine mehrstufige Fahrweise notwendig ist (vorherige Synthese von säureterminierten kurzkettigen Polyamiden) und die Stöchiometrie der Synthese durch den zusätzlichen Einsatz von kurzkettigen Diolverbindungen sehr gut einzuhalten ist und damit sehr hochmolekulare Polyetheresteramide erhalten werden, die hervorragend für Extrusionsanwendungen geeignet sind.

45 [0013] Gegenstand der Erfindung sind daher Polyetheresteramide, die eine statistische Anordnung der Ester- und Amidsegmente aufweisen und wobei die Alkoholkomponente aus monomeren und oligomeren Diolen besteht.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Polyetheresteramide aufgebaut aus Lactamen, die eine statistische Anordnung der Ester- und Amidsegmente aufweisen und wobei die Alkoholkomponente aus monomeren und oligomeren Diolen besteht.

[0015] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polyetheresteramide, die nicht aus Diaminen aufgebaut sind.

50 [0016] Der Gehalt an oligomerem Diol, bezogen auf den Gesamtgehalt der Alkoholkomponente beträgt im allgemeinen 15 bis 70, besonders bevorzugt 30 bis 60 mol-%.

[0017] Die Polyetheresteramide sind vorzugsweise aufgebaut aus den folgenden Monomeren:

55 Oligomere Polyole bestehend aus Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, statistisch oder blockartig aufgebauten Polyglykolen aus Mischungen aus Ethylenoxid oder Propylenoxid, oder Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten (Gewichtsmittel) zwischen 100 und 10.000 und monomere Diole, vorzugsweise C₂-C₁₂-Alkyl-Diole, insbesondere C₂-C₆-Alkyldiole, beispielsweise und bevorzugt Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, und mindestens einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe der

60 Dicarbonsäuren, vorzugsweise C₂-C₁₂-, besonders bevorzugt C₂-C₆-Alkyldicarbonsäuren, beispielsweise und bevorzugt Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.), Alkylhydroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und Lactone wie beispielsweise und bevorzugt Caprolacton.

Aminoalkohole vorzugsweise mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, beispielsweise und bevorzugt Ethanolamin, Propanolamin, cyclische Lactame vorzugsweise mit 5 bis 12, bevorzugt 6 bis 11 C-Atomen, wie beispielsweise und bevorzugt ε-Caprolactam oder Laurinlactam usw.,

65 ω-Aminocarbonsäuren vorzugsweise mit 6 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette wie beispielsweise und bevorzugt Aminocaprinsäure usw.

[0018] Ebenso können sowohl hydroxyl- oder säureterminierte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 300 und

10.000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden.

[0019] Die erfindungsgemäßen Polyetheresteramide können weiterhin 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% an Verzweigern enthalten. Diese Verzweiger können z. B. trifunktionelle Alkohole wie Trimethylolpropan oder Glycerin, tetrafunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit, trifunktionelle Carbonsäuren wie Zitronensäure oder auch tri- oder tetrafunktionelle Hydroxycarbonsäuren sein. Die Verzweiger erhöhen die Schmelzviskosität der erfindungsgemäßen Polyetheresteramide soweit, dass Extrusionsblasformen mit diesen Polymeren möglich wird. 5

[0020] Der Anteil der Ether- und Esteranteile im Polymer beträgt im allgemeinen 5 bis 85, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer.

[0021] Die erfindungsgemäßen Polyetheresteramide haben im allgemeinen ein mittleres Molekulargewicht (MW ermittelt nach Gelchromatographie im Kresol gegen Standard Polystyrol) von 10.000 bis 300.000, vorzugsweise von 15.000 bis 150.000, insbesondere 15.000 bis 100.000. 10

[0022] Die erfindungsgemäßen Polyetheresteramide können mit UV-Stabilisatoren, Antioxidantien stabilisiert werden: Als Antioxidantien können beispielsweise verwendet werden: Verbindungen, die auf sterisch gehinderten Phenolen oder Phosphiten oder Phosphonitester basieren, oder Schwefel enthaltende Synergisten. Lichtstabilisatoren, die verwendet werden sind beispielsweise sterisch gehinderte Amine, wobei ein hochmolekulares Oligomer/Polymer bevorzugt ist, das wenigstens 2 Wiederholeinheiten enthält. Als UV-Stabilisator können beispielsweise Benzolphenone, Benzotriazole, Benzylidene, Malonate, Oxanilide, Benzooxazinone oder Triazine eingesetzt werden. Als Quencher können metallorganische Verbindungen verwendet werden. 15

[0023] Durch geeignete Kombinationen im Stabilisatorpaket gelingt es die Gebrauchsdauer der Folien deutlich zu steigern. Besonders geeignet sind Kombinationen von sterisch gehinderten Aminen und Phenolen. 20

[0024] Es zeigt sich das die erfindungsgemäßen Polyesteramide vergleichsweise nur langsam durch Bakterien angegriffen werden, dieser biologische Abbau kann durch geeignete Bakterizide bzw. Fungizide weitestgehend verhindert werden.

[0025] Die Synthese kann sowohl nach der "Polyamidmethode" durch stöchiometrisches Mischen der Ausgangskomponenten gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser und anschließendem Entfernen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch als auch nach der "Polyestermethode" durch Zugabe eines Überschusses an Diol mit Veresterung der Säuregruppen und nachfolgender Umesterung bzw. Umamidierung dieser Ester erfolgen. In diesem zweiten Fall wird neben Wasser auch der Überschuss an Glykol wieder abdestilliert. Die Reaktion findet im allgemeinen bei Temperaturen von 180 bis 280°C und unter vermindertem Druck, vorzugsweise < 5 mbar, insbesondere < 1 mbar statt. 25

[0026] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetheresteramide kann man geeignete Katalysatoren zur Katalyse der Veresterungs- bzw. Amidierungsreaktionen einsetzen. Dazu gehören z. B. Titanverbindungen für die Veresterungen bzw. Phosphorverbindungen für die Amidierungsreaktionen. Diese Katalysatoren sind aus dem Stand der Technik bekannt. 30

[0027] Die Polyetheresteramide gemäß vorliegender Erfindung können mit Füll- und Verstärkungsstoffen und üblichen Additiven gemischt werden. In der Regel können bis zu 80 Gew.-Teile Füll- und Verstärkungsstoffe zugesetzt werden, wobei sich die Summe der Gew.-Teile der Komponente auf 100 ergänzen muss. 35

[0028] Als Füll- und Verstärkungsstoffe werden im allgemeinen anorganische Materialien eingesetzt. Dies sind faserige Verstärkungsstoffe, wie Glas und Kohlenstofffasern, und mineralische Füllstoffe, z. B. Talkum, Glimmer, Kreide, Kaolin, Wollastonit, Gips, Quarz, Dolomit, Silikate, Ruß, Titandioxid. 40

[0029] Die Füll- und Verstärkungsstoffe können auch oberflächenbehandelt sein. 40

[0030] Glasfasern haben im allgemeinen einen Faserdurchmesser zwischen 8 und 14 µm und können als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt werden, wobei die Fasern mit einem geeigneten Schlichtesystem und einem geeigneten Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem z. B. auf Silanbasis ausgerüstet sein können.

[0031] Die Polyetheresteramide können weiterhin 1 bis 90, vorzugsweise 10 bis 60, insbesondere 15 bis 50 Gew.-Teile Stärke, modifizierte Stärke, Cellulose und/oder modifizierte Cellulose, enthalten, wobei sich die Summe der Gew.-Teile der Komponenten auf 100 ergänzen muss. Als Stärke kann beispielsweise die in WO 96/31 561 beschriebene Stärke eingesetzt werden. 45

[0032] Als übliche Additive kommen ferner in Frage:

Pigmente, Farbstoff, Nukleiermittel, Kristallisationsbeschleuniger bzw. -verzögerer, Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Hydrophobierungsmittel, Abstandshalter. Weiterhin können Weichmacher und/oder Schlagzähmodifikatoren zugesetzt werden. 50

[0033] Die erfindungsgemäßen Polyetheresteramide können auch mit anderen Polymeren verblendet werden.

[0034] Polymere, die als Blendpartner eingesetzt werden können, sind z. B. aliphatische Polyester wie Polycaprolacton, aliphatisch-aromatische Polyester aus z. B. Terephthalsäure, Butandiol und Adipinsäure, Polyhydroxybuttersäure, Polylactide und Copolymere daraus sowie aromatische Polyester wie z. B. Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat oder Copolyester, die z. B. Cyclohexandicarbonsäure oder Cyclohexandimethanol enthalten. 55

[0035] Polyesterurethane offenbart in EP-A 593 975 sind ebenfalls geeignet. Auch ist eine Verblendung mit Polyamiden möglich, besonders mit Polyamid-6 oder Polyamid-6.6.

[0036] Weiterhin sind Mischungen in weiten Bereichen mit Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetaten möglich. Der Gehalt an Vinylacetat bzw. an verseiftem Vinylalkohol kann zwischen 0,1 und 70 Gew.-% betragen. 60

[0037] Die erfindungsgemäßen Mischungen aus Polyetheresteramid und Füll- und Verstärkungsstoffen und gegebenenfalls anderen Polymeren oder weiteren Additiven können hergestellt werden, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise mischt und bei üblichen Temperaturen, z. B. bei 180°C bis 300°C, in üblichen Aggregaten wie Innenkneuern, Extrudern, Doppelwellenschnecken, schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert. 65

[0038] Die Polyetheresteramide der vorliegenden Erfindung und deren obengenannten Mischungen sind speziell geeignet zur Herstellung von Folien insbesondere Blasfolien und Flachfolien.

[0039] Die erfindungsgemäßen Polyetheresteramide können auch in mehrschichtigen Folien als eine oder mehrere

DE 100 18 936 A 1

Schichten eingesetzt werden. Die oben genannten Polymere als Blendpartner in Mischungen sind auch alle prinzipiell geeignet, in einer Coextrusionsfolie mit den Polyetheresteramiden verwendet zu werden.

[0040] Weiterhin können die Polyetheresteramide der vorliegenden Erfindung und deren obengenannten Mischungen im Spritzguß, als Faser oder im Non-woven-Bereich (spun-bond oder melt-blown), verwendet werden.

Beispiele

Beispiel 1

[0041] 785 g Caprolactam, 131 g Adipinsäure, 52 g Butandiol und 180 g Polyethylenglykol 400 werden mit Titanetraaisopropylat als Katalysator zusammengegeben und unter Stickstoff auf 240°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren von Wasser wird der Druck stufenweise bis auf 1 mbar abgesenkt.

[0042] Nach 3 h Polykondensationszeit erhält man ein farbloses hochmolekulares Material (Polymer 1) (relative Viskosität von 2,9 gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in m-Kresol bei 25°C) mit einem Schmelzpunkt von 159°C.

MW 63.000, gemessen mittels GPC in Kresol gegen Polystyrol als Standard

Beispiel 2

[0043] 825 g Caprolactam, 92 g Adipinsäure, 51 g 1,6-Hexandiol, 160 g Polyethylenglykol (PEG 400, Fa. BASF) werden mit Titanetraaisopropylat als Katalysator unter Stickstoff auf 240°C erwärmt. Bei nachlassender Destillationsgeschwindigkeit wird langsam Wasserstrahlvakuum, anschließend Ölpumpenvakuum (ca. 1 mbar) angelegt. Es wird bei dieser Temperatur 3 h polykondensiert und abgekühlt.

[0044] Man erhält ein hochmolekulares Polymer (Polymer 2) mit η_{rel} 3,0 (1 gew.-%ig in m-Kresol bei 25°C). Der Schmelzpunkt beträgt 172°C.

Beispiel 3

[0045] 810 g Caprolactam, 92 g Adipinsäure, 51 g 1,6-Hexandiol, 160 g Polyethylenglykol (PEG 400, Fa. BASF), 12 g Pentaerythrit werden mit Titanetraaisopropylat als Katalysator unter Stickstoff auf 240°C erwärmt. Bei nachlassender Destillationsgeschwindigkeit wird langsam Wasserstrahlvakuum, anschließend Ölpumpenvakuum (ca. 1 mbar) angelegt. Es wird bei dieser Temperatur 3 h polykondensiert und abgekühlt.

[0046] Man erhält ein hochmolekulares Polymer (Polymer 3) mit η_{rel} 3,2 (1 gew.-%ig in m-Kresol bei 25°C). Der Schmelzpunkt beträgt 175°C.

Vergleichsversuch 1

[0047] 204 g AH-Salz, 375 g Adipinsäure, 100 g 1,4-Butandiol, 205 g Polyethylenglykol (PEG 400, Fa. BASF), 208 g Diethylenglykol werden mit Titanetraaisopropylat als Katalysator unter Stickstoff auf 240°C erwärmt. Bei nachlassender Destillationsgeschwindigkeit wird langsam Wasserstrahlvakuum, anschließend Ölpumpenvakuum (ca. 1 mbar) angelegt. Es wird bei dieser Temperatur 3 h polykondensiert und abgekühlt.

[0048] Man erhält ein hochmolekulares Polymer (Polymer 3) mit η_{rel} 2,9 (1 gew.-%ig in m-Kresol bei 25°C). Der Schmelzpunkt beträgt 175°C.

Tabelle 1

Mechanische Eigenschaften und Wasserdampfdurchlässigkeit

	Filmdicke	Zugfestigkeit	Reißdehnung	Wasserdampfdurchlässigkeit (40°C, 75 % r.F.) [g/m ² *24 h]
		[N/inch]	[%]	
Beispiel 1/Polymer 1	12 µm	15,5	410	2633
Beispiel 2/Polymer 2	9 µm	14,2	517	2864
Beispiel 3/Polymer 3	11 µm	16,7	488	2982
Vergleichsversuch 1	25 µm	5,2	390	2855

Patentansprüche

1. Polyetheresteramide mit einer statistischen Anordnung der Ester- und Amidsegmente, wobei die Alkoholkomponente aus monomeren und/oder oligomeren Diolen besteht.

2. Polyetheresteramide gemäß Anspruch 1, die aus Lactamen, Dicarbonsäuren und einem Gemisch aus kurzkettigen und langkettigen Diolen aufgebaut sind.

DE 100 18 936 A 1

3. Polyetheresteramide gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei der Ether- und Esteranteil im Polymer 5 bis 85 Gew.-% beträgt.
4. Polyetheresteramide gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei das mittlere Molekulargewicht (ermittelt durch Gelchromatographie in Kresol gegen Standard Polystyrol) 10.000 bis 300.000 g/mol beträgt.
5. Polyetheresteramide gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, die 0,05 bis 5 Gew.-% Verzweiger enthalten dürfen.
6. Polyetheresteramide gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, die bis zu 80 Gew.-Teile Füll- und Verstärkungsstoffe und weitere Additive enthalten, wobei sich die Summe der Gew.-Teile der Komponenten auf 100 ergänzen muss.
7. Mischungen aus Polyetheresteramiden gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, die weiterhin 15 bis 50 Gew.-Teile Stärke, modifizierte Stärke, Cellulose und/oder modifizierte Cellulose enthalten, wobei sich die Summe der Gew.-Teile der Komponenten auf 100 ergänzen muss.
8. Polyesteramide gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, die mit UV-Stabilisatoren bzw. Antioxidantien stabilisiert sind.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)